Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Vorläufige Notiz über die Bestandtheile des Krautes von Galium verum *und* Galium aparine.

Von **Robert Schwarz.**

In dem Folgenden erlaube ich mir noch einen Beitrag zu liefern zu der Untersuchung der Pflanzen aus der Familie der Rubiaceen.

Als weitere Repräsentanten der Unterabtheilung *Stellatae* wurden die obenbenannten zwei Pflanzen gewählt. — Ich habe in ihnen mehrere Stoffe aufgefunden, die auch schon die andern Pflanzen dieser Familie charakterisiren, ausserdem noch eine eigenthümliche Säure, die sich ihrer Zusammensetzung nach ebenfalls der Reihe in dieser Familie aufgefundener Gerbsäuren anschliesst.

Der Gang der Untersuchung war der schon mehrmals beschriebene, den ich hier nur kurz wieder andeuten will.

Die Abkochungen des Krautes wurden zunächst mit Bleizuckerlösung ausgefällt, der so entstandene grüngelbe Niederschlag enthält viel Citronsäure, wenig Gerbsäure und die andern unorganischen Säuren an Bleioxyd gebunden. Der nach diesem basisch-essigsaurem Bleioxyde entstehende Niederschlag zeigt schon durch seine lebhaft chromgelbe Farbe einen grösseren Gehalt an Gerbsäure. Fällt man, nachdem man ihn von der Flüssigkeit getrennt hat, diese noch mit Ammoniak, so entsteht ein weisslicher Niederschlag, der ausser einer grossen Menge (6) basisch-essigsauren Bleioxydes noch jene schon früher unter dem Namen Rubichlorsäure von Rochleder und mir beschriebene Säure enthält. Es handelte sich nunmehr darum, die Gerbsäure als reine Bleiverbindung zu erhalten, denn es standen mir leider keine andern Behelfe zu Gebote, Stoffe von der eigenthümlichen Natur der Gerbsäuren in andere constante unveränderliche Verbindungen überzuführen, aus denen sich ihre Zusammensetzung ermitteln liesse. Dazu kommt die Unfähigkeit der reinen Säuren zu krystallisiren, die Schwierigkeit sie von Wasser zu befreien und ihre leichte Oxydirbarkeit, so dass diese Bleiverbindungen zusammengehalten mit den Analysen der Hydrate allein brauchbar sind, ihre Zusammensetzung in Formeln auszudrücken. —

Ihre Zusammensetzung scheint mir, wie schon erwähnt, $C_{14} H_8 O_{10} + HO$ zu sein, und zwar habe ich diese aus den Analysen der

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

beschriebenen Bleiverbindungen abgeleitet, wobei ich nur noch hervorheben will, dass diese Verbindungen aus, zu verschiedenen Zeiten, gesammeltem Galium gleich hervorgegangen sind.

Um in der eingeführten Nomenclatur fortzufahren, will ich sie als Galitannsäure bezeichnen.

Galitannsäure.

Zersetzt man den in dem Decoct des Krautes (nach Entfernung des mit Bleizucker entstehenden Niederschlages) mit basisch-essigsaurem Bleioxyde erzeugten chromgelben, wohlausgewaschenen, lufttrockenen Niederschlag unter starkem Weingeist mit Schwefelwasserstoff, entfernt aus der Flüssigkeit den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffes sowohl als auch den noch etwaigen Gehalt an Citronsäure durch völliges Ausfällen mit Bleizucker, und bindet endlich die Gerbsäure durch Zusatz von Bleiessig an Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag von schöngelber Farbe.

Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man die reine Säure, deren wässerige Lösung von bitterlich-adstringirendem Geschmacke, durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Alkalien und Ammoniak braun gefärbt wird, in Folge einer sehr raschen Oxydation.

Neutrales, essigsaures Bleioxyd fällt sie in ganz geringer Menge, basisches vollständig mit der erwähnten gelben Farbe.

Essigsaures Kupferoxyd erzeugt einen schmutzigbraunen Niederschlag, der aber keine für die Analyse brauchbare Verbindung ist.

Gegen die andern Metalsalze verhält sie sich wie die früher beschriebenen Gerbsäuren, mit welchen sie überhaupt fast alle Eigenschaften theilt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich leicht, verbrennt mit einem brenzlichen etwas zuckerartigen Geruche. Ihre Zusammensetzung ist, wie schon erwähnt, $C_{14}\ H_8\ O_{10} + H\,O$, und zwar habe ich diese aus den Analysen der beschriebenen Bleiverbindungen abgeleitet, wobei ich nur noch bemerke, dass diese Verbindungen aus mehreren gleichen Bereitungen, die zu verschiedener Zeit angestellt wurden, gleich hervorgegangen sind. — Es müssen aber diese Bleiverbindungen im luftleeren Raume getrocknet werden, weil schon bei 100° sich dieselben grün färben und eine Zusammensetzung mit höherem Sauerstoffgehalte erweisen.

Die hier folgenden Zahlen gehören der Bleiverbindung von der erst erwähnten Bereitungsweise an.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

0·620 Substanz gaben 0·4040 Kohlensäure u. 0·110 Wasser,
0·444 „ „ 0·274 Bleioxyd,
0·4035 „ „ 0·249 Bleioxyd,
0·986 „ „ 0·634 Kohlensäure u. 0·183 Wasser.
0·533 „ „ 0·331 Bleioxyd.

In 100 Theilen:

				berechnet	gefunden	II.
70 Aeq.	*C*	=	420	17·84	17·77	17·53
45 „	*H*	=	45	1·91	1·97	2·06
55 „	*O*	=	440	18·69	18·53	18·31
13 „	*PbO*	=	1450·28	61·56	61·73	62·10
			2355·28	100·00	100·00	100·00

Hieraus ergibt sich die Formel:

$$3\,(C_{14}\,H_9\,O_{11},\,3PbO) + 2\,(C_{14}\,H_9\,O_{11},\,2PbO).$$

Nach Abzug des Bleioxydes verbleibt für die reine Säure

in 100 Theilen:

		berechnet	gefunden
14 Aeq.	*C*	46·40	46·40
9 „	*H*	4·91	5·14
11 „	*O*	48·69	48·46
		100·00	100·00

Die Bleiverbindung nach einer zweiten von der angeführten abweichenden Bereitungsart hatte folgende Zusammensetzung:

0·6750 Substanz gaben 0·2990 Kohlensäure u. 0·093 Wasser,
0·455 „ „ 0·3270 Bleioxyd.

In 100 Theilen:

				berechnet	gefunden
28 Aeq.	*C*	=	168	12·06	12·08
21 „	*H*	=	21	1·43	1·53
25 „	*O*	=	200	14·45	— 14·53
9 „	*PbO*	=	1003·94	72.07	— 71·86
			1392·94	100·00	100·00

$$= 2\,(C_{14}\,H_8\,O_{10},\,2PbO) + 5\,(PbO,\,HO).$$

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die Zusammensetzung der bleioxydfreien Substanz wie folgt

in 100 Theilen:

		berechnet	gefunden
28 Aeq.	*C*	43·18	42·92
21 „	*H*	5·39	5·43
25 „	*O*	51·43	51·65
		100·00	100·00

$$= 2\,(C_{14}\,H_8\,O_{10}) + 5HO$$

Zum Beweise, wie leicht sich die Säure in den Bleisalzen oxydirt, mag die Analyse des Salzes dienen, welches ganz mit denselben Vorsichtsmassregeln bereitet, jedoch bei 100° getrocknet war, dabei war seine Farbe etwas grünlich geworden.

Es gaben 0·631 Substz. 0·5630 Kohlensäure und 0·1620 Wasser.
0·386 „ 0·1750 Bleioxyd.

Zieht man hievon das Bleioxyd ab, so erhält man für die Säure die Formel $C_{14}\,H_9\,O_{12}$.

In 100 Theilen:

		berechnet	gefunden
14 Aeq.	*C*	44·44	44·48
9 „	*H*	4·76	5·17
12 „	*O*	50·80	50·35
		100·00	100·00

Ich verhehle mir nicht, dass die blosse Zusammensetzung der Bleisalze nur ein schwacher Beweis für die wirkliche Formel der reinen Gerbsäure sei, es bedarf, um diese über allen Zweifel zu erheben, noch der Ermittelung der Zusammensetzung der reinen, isolirten Säure und wo möglich müssten ihre Zersetzungsproducte genau untersucht werden können.

Jedoch diese Vollständigkeit zu erreichen, gebrach es mir an Material. Ich werde aber keinesfalls unterlassen, diesen unerlässlichen Nachtrag zu liefern, sobald mich der nächste Sommer wieder in Besitz von verschiedenem *Galium* gesetzt haben wird.

Citronsäure.

Bei Gelegenheit der Darstellung der gerbsauren Verbindungen hatten mehrere Reactionen die Gegenwart der Citronsäure wahrscheinlich gemacht. Der Weg, der eingeschlagen wurde, um sie mit

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Sicherheit nachzuweisen und grössere Mengen zu ihrer Erkennung zu erhalten, war in Kurzem folgender: Ein concentrirtes Decoct des Krautes wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde ganz ausgefällt, nachdem dieses unreine Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt war, wurde die gewonnene Flüssigkeit mit einer dünnen Kalkmilch versetzt, die Gerbsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. werden dadurch in unlösliche Verbindungen übergeführt und die etwas gefärbte Lösung des citronsauren Kalkes kann durch sehr verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden. Nach dem Abfiltriren des Gypses wird die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, so hinterbleibt zuletzt eine saure Flüssigkeit, die, im Wasserbade bis zur Syrupsdicke eingedampft, nach mehrtägigem Stehen kleine, harte, körnige Krystalle erzeugt, deren Gestalt man unter dem Mikroskope als völlig denen der Citronsäure gleich erkennen kann. Es war leicht, sich mit der Lösung dieser Krystalle alle Reactionen der Citronsäure zu verschaffen. — Schlüsslich benützte man dieselben, um eine Bleiverbindung zu erzeugen, durch deren Analyse ein Beweis mehr für die Identität dieser Krystalle mit Citronsäure gewonnen wurde.

Es ist nur zu berücksichtigen, dass in diesem Falle immer Doppelverbindungen von Essigsäure und Citronsäure mit Bleioxyd erhalten werden, wie Rochleder und Willigk durch directe Versuche nachgewiesen haben.

Das zur Untersuchung angewandte Bleisalz war ein schneeweisses Pulver, gab, wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet, folgende Zahlen:

0·4150 Substanz gaben 0·2620 Kohlensäure und 0·0705 Wasser,
0·3690 „ „ 0·2220 Bleioxyd,
0·2785 „ „ 0·1670 „

Dies gibt auf Percente erhoben *C* 17·79. *H* 1·95. *PbO* 60·16 und 59·96. Zieht man hiervon das Bleioxyd ab, so verbleibt für die hiermit verbundene Säure

		in 100 Theilen:		
			berechnet	gefunden
48 Aeq.	*C*	288	44·65	44·40
29 „	*H*	29	4·49	4·89
41 „	*O*	328	50·86	50·71
		645	100·00	100·00

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$$= 2\ \underbrace{(C_{12}\ H_5\ O_{11})}_{\text{Citronsäure,}} + 6\ \underbrace{(C_4\ H_3\ O_3)}_{\text{Essigsäure.}} + HO$$

Rubichlorsäure.

Hat man die Abkochung des Krautes von *Galium* mit basisch-essigsaurem Bleioxyde ganz ausgefällt, und setzt zu der vom Niederschlage ablaufenden Flüssigkeit etwas Ammoniak hinzu, sammelt den dadurch entstandenen weisslichen, schleimigen Niederschlag auf einem Filter, zersetzt ihn, wie die vorigen, durch Schwefelwasserstoff und erwärmt die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes mit etwas verdünnter Säure, Salzsäure oder Schwefelsäure, so entsteht alsbald in der Flüssigkeit ein grüner Niederschlag, der sehr fein vertheilt ist und sich schwierig genug absetzt. Es ist leicht, ihn als jenes eigenthümliche Zersetzungsproduct jener Säure zu erkennen, die Roehleder und nach ihm Willigk in der *Rubia* (Kraut und Wurzel) nachgewiesen haben und auch von mir in dem Kraute der *Asperula odorata* aufgefunden wurde.

Sie wurde von Ersteren Rubichlorsäure und der grüne Körper selbst Chlorrubin benannt.

Die Menge dieser Säure ist nach der Menge sich ausscheidenden Chlorrubins $C_{14}\ H_8\ O_9$ keineswegs gering. Ich hielt es jedoch für überflüssig, sie, nachdem dieselbe ihren qualitativen Eigenschaften nach vollkommen erkannt war, noch zum Behufe der Analyse zu isoliren oder das sich abscheidende Chlorrubin nochmals auf seinen Procentgehalt zu untersuchen.

Die bisher erörterten Körper bilden, mit Inbegriff von Chlorophyll, Stärke, und, den allen Pflanzen überhaupt gemeinsamen Stoffen, die Hauptbestandtheile der zwei untersuchten Galium-Arten. Das Mengenverhältniss derselben fand sich jedoch nicht in beiden Arten gleich gross und so war es namentlich *Galium verum*, welches eine bedeutend grössere Menge Gerbsäure enthielt als *Galium aparine*, während umgekehrt die Citronsäure einen viel grösseren Bestandtheil des *Galium aparine* ausmachte, bei der die Menge von Gerbsäure höchst gering war. — Die Menge der Rubichlorsäure mag nach ungefährer Schätzung in beiden gleich gross sein.

Digitised by the Harvard University, Download from the BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

SITZUNG VOM 15. JÄNNER 1852.

Die vom k. k. Consular-Agenten zu Chartum, Dr. Reitz, für die Akademie eingesandten Skelete eines Strausses und einer Aetilope sind angelangt, und wurden Hrn. Prof. Hyrtl für das neue Museum der vergleichenden Anatomie übergeben.

Vorträge.

Ueber Saftbewegung in den Zellen der Vallisneria spiralis *Linn.*

Von dem w. M. **Prof. F. Unger.**

Da das Phänomen der Saftbewegung in den Pflanzenzellen noch keinesweges von allen Seiten so geprüft ist, dass die bisher geltend gemachte Theorie sich zur allgemeinen Gültigkeit erhoben hätte, so dürfte jeder Beitrag zur Aufklärung dieser Erscheinung von Interesse sein.

Für Demonstrationen über Saftbewegung eignet sich kaum eine Pflanze besser als die *Vallisneria spiralis*, die in allen botanischen Gärten vorhanden, zu jeder Jahreszeit in einem oder dem anderen Organe die genannte Bewegungserscheinung darbietet. Gewöhnlich bedient man sich zu diesem Zwecke der Blätter, man sieht aber die Saftströmung eben so gut und deutlich auch in den Wurzeln, den Sprossen, Blüthenstielen, Blüthenscheiden, kurz in allen Theilen der Pflanze.

Eben zum Zwecke der Demonstration hatte ich Blätter der *Vallisneria* vor beiläufig 7—8 Wochen benützt und die Reste davon in einem Gefässe mit Wasser stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit nach dem Gefässe sehend, bemerkte ich, dass die Blattstücke jener Pflanzen die zur Zeit, als ich sie benutzte, schön grün waren, nun mehr ausgebleicht waren und eine schmutzig-gelbbraune Farbe angenommen hatten. Da sich in dem Gefässe zufällig auch einige Algen (Confervaceen) eingefunden hatten, so vermuthete ich aus der überzogenen Oberfläche der gedachten Blattreste von *Vallisneria*, dass vielleicht einige derselben sich dort angesiedelt und gekeimt haben dürften. Die Sache fand sich wirklich bestätigt, allein

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

statt den keimenden Algen war ich durch ein anderes Schauspiel überrascht, das ich hier keineswegs vermuthete. Es zeigten nämlich alle Zellen der halb schon der Verwesung entgegengegangenen Blätter die Saftbewegung eben so wie in ihrem vollkommen frischen Zustande. Die Veränderungen im Inhalte der Zellen betrafen allerdings mehrere Einzelheiten, namentlich den Zellkern und die grünen Farbebläschen keineswegs aber den flüssigen Theil, namentlich nicht das Protoplasma, von welchem Körper auch hier die Bewegung ausging.

Am auffallendsten waren die Chlorophyllbläschen verändert, die einmal viel kleiner als im gewöhnlichen Zustande geworden waren, nur anderseits statt der grünen eine hellbraune Farbe angenommen hatten. Ich glaube die Entstehung der gelbbraunen Farbe aus der grünen Farbe einer Entwickelung von Modersubstanzen aus dem Chlorophyll zuschreiben zu müssen, wodurch eben der Beginn der Zersetzung erfolgte, wie das die an der Oberfläche solcher fahlen Blätter wuchernden parasitischen Gewächse ebenfalls bestätigen.

Es geht aber hieraus hervor, dass die Bewegung des Zellsaftes unabhängig vom Zellkerne und den Chlorophyllbläschen nur in den Eigenschaften des Protoplasma seinen Grund habe, welches der Zersetzung am längsten widersteht, und daher seine Wirkung noch zu äussern im Stande ist, so lange es von der starren Zellulosemembran geschützt ist.

Ueber das arterielle Gefäss-System der Monotremen.

Von dem w. M. **Prof. Hyrtl.**

(Auszug aus einer für die Denkschriften bestimmten Abhandlung.)

Ich übergebe hiemit der kaiserlichen Akademie eine Abhandlung über das arterielle Gefäss-System der Monotremen, als Fortsetzung der im ersten Bande der akademischen Denkschriften erschienenen „Beiträge zur vergleichenden Angiologie." (Mit 4 Taf.)

Die Seltenheit, der die Familie der Monotremen bildenden zwei Gattungen: *Ornithorhynchus* und *Echidna*, auf deren Erwerbung ich seit meiner anatomischen Laufbahn vergebens harrte, und die äusserst wenigen und nur auf die ersten Aortenäste beschränkten Angaben, welche sich über die Schlagadern dieser beiden merkwürdigen Thiere in den anatomischen Monographien derselben vor-